Beitrag

zur

Kenntnis der Amidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Werner Peschges
aus Köln a/Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 1896.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1896.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Meinen teueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Vor längerer Zeit wurde von E. Beckmann und E. Fellrath Ann. 273 durch Spaltung von Carbanilido-N-Benzylbenzaldoximen ein Produkt erhalten, welches sich als Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin auswies. Die Konstitution dieses Körpers konnte aber insofern nicht entschieden werden, als es nicht möglich war zu bestimmen, welches Stickstoffatom einfach und welches doppelt mit dem Benzenylkohlenstoff verbunden war. Dieses gab zunächst Veranlassung zu Versuchen darüber, ob die Bildung von Amidinen aus Imidchloriden zur Entscheidung der Konstitutionsfrage herangezogen werden könne. Wenn das Chlor des Imidchlorids Ersatz durch einen einwertigen Ammoniakrest erlitt, so mussten verschiedene Amidine erhalten werden, wenn das Alkyl einmal am Stickstoff des Imidchlorids vorhanden war, das andere Mal durch den Aminrest eingeführt wurde, welcher an Stelle des Chlors zu treten hatte.

Diesbezügliche Versuche, welche im hiesigen Laboratorium von P. Weinschenk angestellt worden waren, hatten in der That scheinbar zu verschiedenen Amidinen geführt. Bald darauf wurde aber konstatiert, dass die Angaben von P. Weinschenk zum Teil irrige waren und es nicht von Belang ist, in welcher Reihenfolge die Alkyle in das Amidin eingeführt werden. Die Frage nach der Konstitution der Amidine lässt sich mithin in dieser Weise nicht lösen. Dagegen erschien es denkbar, dass ein Amidin von der Zusammensetzung:

$$X \cdot C \leqslant \begin{matrix} NH \cdot Y \\ N \cdot X \end{matrix}$$

bei der Einwirkung von Jodalkyl dieses sich so addieren würde, dass das Alkyl an den Stickstoff und Jod an den Kohlenstoff trete und somit das Alkyl stets an das Stickstoffatom gelange, welches mit dem Benzenylkohlenstoffatom durch Doppelbindung vereinigt gewesen war.

Nach den Mitteilungen von E. Beckmann und E. Fellrath Ann. 273 lassen sich nun aber die Ammoniakreste des Amidins leicht durch Reduktion mit Natriumamalgan in alkoholischer Lösung abspalten und mit Hülfe von Benzolsulfochlorid bequem in charakteristische Verbindungen überführen.

Bereits von P. Weinschenk sind in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt worden. Durch solche Versuche liess sich vielleicht auch entscheiden, ob nicht in den Amidinen stets ein Gemenge der möglich gewesenen Modifikationen vorliege.

Durch die nachfolgende Arbeit sollten auf Grundlage neuer Verbindungen obige Fragen zur Entscheidung gebracht und damit Beiträge zur Aufklärung der Konstitution der Amidine geliefert werden.

Während die Untersuchungen bereits weit vorgeschritten waren, hat H. v. Pechmann ebenfalls die Konstitution der Amidine festzustellen versucht. Auch dieser glaubte zunächst B. B. 27. 1699 gefunden zu haben, dass die Konstitution des Amidins verschieden ausfalle, je nach der Reihenfolge, in welcher die Ammoniakreste eingeführt werden.

Später B. B. 28. 869 konstatierte auch H. v. Pechmann die Idendität der bezüglichen Produkte in physikalischer und chemischer Hinsicht mit Ausnahme ihrer um einige Grad differierenden Schmelzpunkte. H. v. Pechmann führte auch Alkyl und zwar Äthyl in die auf verschiedenem Wege erhaltenen Amidine ein und weist nach, dass bei der Äthylirung der reinen Amidinbase die beiden möglichen Alkylderivate in ungefähr gleichen Mengen gleichzeitig entstehen, wenn die mit den beiden Stickstoffatomen verbundenen chemischen

Radikale in ihren chemischen Eigenschaften einander nahe stehen.

I. Darstellung eines Amidins aus Benz.-p-Toluid und Anilin.

a. Benz.-p-Toluid.

Molekulare Mengen Benzoylchlorid und p-Toluidin wurden nach Zusatz von Äther mit überschüssiger Kalilauge längere Zeit geschüttelt bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Der entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Benz.-p-Toluid

$$C_6H_5 \cdot C\lessgtr^{O}_{NH} \cdot C_7H_7$$

zeigte den Schmelzpunkt 158°.

b. Benz.p-Toluidimidchlorid.

Benz.-p-Toluid wurde nun mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäurereaktion erhitzt. Das entstandene Phosphoroxychlorid wurde durch Destillation im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit über Natrium getrocknetem Petroläther vom Siedepunkt 50° aufgenommen und letzterer verdampft. Der Rückstand bestand aus Benz.-p-Toluidimidchlorid.

c. Amidin.

Molekulare Mengen Benz.-p-Toluidimidchlorid und Anilin, letzteres in wasserfreiem Benzol gelöst, liess man aufeinander einwirken. Da die Reaktion sich mit grosser Heftigkeit vollzieht, wurde die Anilinlösung allmählich in kleinen Portionen hinzugegeben. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des auf obige Weise dargestellten Imidchlorids, müssen sämtliche Opera-

tionen schnell und unter möglichster Vermeidung der Luftfeuchtigkeit ausgeführt werden.

Durch Erwärmen im Wasserbade wurde nun das Benzol verjagt. Der Rückstand, welcher aus dem Chlorhydrate des Amidins bestand und den Schmelzpunkt 243° zeigte, wurde zur Abscheidung des Amidins mit Kalilauge übersättigt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf entfernt. Das nun zurückbleibende feste Amidin wurde mit Äther extrahiert und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Es waren farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 133°.

Bei der Behandlung von Benz.-p-Toluid mit Phosphorpentachlorid bildet sich Chlorbenz.-p-Toluid nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot C\lessgtr^{O}_{NH \cdot C_7H_7} + PCl_5 =$$

$$POCl_3 + HCl + C_6H_5 \cdot C\lessgtr^{Cl}_{N \cdot C_7H_7}.$$

Wird dieses mit Anilin behandelt, so entsteht unter Abscheidung von Salzsäure das Amidin

$$C_6H_5 \cdot C\lessgtr^{NH \cdot C_6H_5}_{N \cdot C_7H_7}$$

Benzenylphenylamid-p-Tolylimidin oder

$$C_6H_5 \cdot C\lessgtr^{NH \cdot C_7H_7}_{N \cdot C_6H_5}$$

Benzenyl-p-Tolylamidphenylimidin, welches wir im Laufe der Arbeit als α-Körper bezeichnen wollen.

II. Darstellung eines Amidins aus Benzanilid und p-Toluidin.

a. Benzanilidimidchlorid.

Molekulare Mengen Benzanilid und Phosphorpentachlorid wurden im Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäurereaktion erhitzt, alsdann das nebenbei gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Ebenso wie bei der Darstellung des α-Körpers wurde mit über Natrium getrock-

netem Petroläther vom Siedepunkt 50° aufgenommen und schliesslich der Petroläther verjagt.

b. Amidin.

Molekulare Mengen des auf diese Weise dargestellten Benzanilidimidchlorids und p-Toluidin, letzteres in ätherischer Lösung, liess man allmählich auf einander einwirken. Der Äther wurde alsdann verdampft und aus dem zurückbleibenden Chlorhydrat das Amidin mit Kalilauge freigemacht. Da das gebildete Amidin gefärbt war, wurde dasselbe unter Zusatz von frisch ausgeglühter Tierkohle am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht; alsdann nach Abfiltrieren der Kohle mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 133° erhalten. Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid gewonnene Benzanilidimidchlorid liefert mit p-Toluidin das Amidin:

$$C_6H_5 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NH \cdot C_7H_7 \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzenyl-p-Tolylamidphenylimidin oder

$$C_6H_5 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot C_7H_7 \end{matrix}$$

Benzenylphenylamid-pTolylimidin. Das ebenfalls einer dieser Formeln entsprechende Amidin, welches aus Benzanilidimidchlorid und p-Toluidin erhalten wurde, soll im Nachfolgenden als β-Körper bezeichnet werden.

Nach beiden Darstellungsmethoden wurden also entgegen den von H. v. Pechmann erhaltenen Resultaten Körper von gleichem Schmelzpunkt erhalten und da ein Gemisch beider Körper denselben Schmelzpunkt (113°) zeigte, so war schon aus diesem Verhalten auf völlige Identität beider Körper zu schliessen.

Spaltung des α-Körpers durch Reduktion.

Um die Idendität des α- und β-Körpers und ihre Konstitution weiter festzustellen, wurden dieselben zuerst der Reduktion unterworfen.

Aus einem, wie vorher beschrieben dargestellten, Amidin kann nun entstehen:

I. Bei Abspaltung der Gruppe $N \cdot C_7H_7$
als sekundäre Base: Benzylanilin
und als primäre Base: p-Toluidin.

II. Bei Abspaltung der Gruppe $N \cdot C_6H_5$
als sekundäre Base: Benzyl-p-Toluidin
und als primäre Base: Anilin.

Eine Probe des α-Körpers wurde in absolutem Alkohol gelöst und sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, alsdann wurde vom Rückstande abfiltriert, mit Salzsäure das Filtrat sauer gemacht und zur Trockene gebracht.

Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Kalilauge versetzt.

Um eine Trennung in primäre und sekundäre Base herbeizuführen, wurde unter fortwährendem Umschütteln und gleichzeitiger Abkühlung solange tropfenweise Benzolsulfochlorid hinzugegeben bis ein deutlicher Geruch nach letzterem bestehen blieb.

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde alsdann das überschüssige Benzolsulfochlorid entfernt. Bei diesem Prozesse trat eine Abscheidung ein, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren wurde ein öliger Rückstand erhalten, der erst auf Zusatz von Alkohol fest wurde und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt werden konnte.

Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 122°. (Synth. dargest. Benzyl-p-Toluidinsulfon Schmelzpunkt 124° siehe unten).

Neben diesen Krystallen zeigten sich sehr geringe Mengen strahlich krystallinischer Drusen vom Schmelzpunkt 118°. (Synth. dargest. Benzylanilinsulfon Schmelzp. 119° siehe unten).

Die nach dem Ausschütteln mit Äther verbliebene Lösung wurde nun mit Salzsäure übersättigt und dann nochmals mit Äther ausgezogen. Auf diese Weise wurde die primäre Base in Gestalt eines öligen Körpers erhalten, der zuerst nicht fest werden wollte, schliesslich aber nach Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung, nach langsamem Verdunsten des letzteren, zur Abscheidung gebracht wurde.

Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, konnte man zweierlei Krystallformen isolieren. Brieffömige Krystalle vom Schmelzpunkt 108° (Synth. dargest. Anilinsulfon Schmelzpunkt 109° siehe unten) und sternförmig krystallinische Drusen vom Schmelzpunkt 114° (Synth. dargest. p-Toluidinsulfon Schmelzpunkt 115° siehe unten).

Spaltung des β-Körpers durch Reduktion.

Der β-Körper wurde in genau derselben Weise wie der α-Körper durch Natriumamalgan in alkoholischer Lösung der Reduktion unterworfen. Er lieferte ebenfalls zwei primäre und zwei sekundäre Basen, die sowohl in Krystallform als auch im Schmelzpunkte mit den Basen übereinstimmten, welche bei der Reduktion des α-Körpers erhalten worden waren.

Ein Gemisch der einzelnen auf synthetischem Wege dargestellten Sulfone mit den entsprechenden Spaltungsprodukten des α- und β-Körpers zeigte durch den Schmelzpunkt ihre Idendität an.

Synthetische Darstellungen.

I. Anilinsulfon.

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anilin in alkalischer Lösung. Versetzen mit Salzsäure und Ausziehen mit Äther Umkrystallisation aus Alkohol. Schmelzpunkt 109°.

II. p-Toluidinsulfon.

Analog der Darstellung von Anilinsulfon aus p-Toluidin und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung. Schmelzpunkt 115°.

III. Benzylanilinsulfon.

Benzaldehyd und Anilin wurden in molekularen Mengen mit Natriumamalgam reduziert in alkoholischer Lösung. Alsdann mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Das Filtrat mit überschüssiger Kalilauge versetzt, gab nach Einwirkung von Benzolsulfochlorid ein Sulfon, das aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 119° zeigte.

IV. Benzyl-p-Toluidinsulfon.

In analoger Weise wie Benzylanilinsulfon durch Reduktion von Benzaldehyd und p-Toluidin und spätere Sulfonierung dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 124°.

Am plausibelsten erscheint es, anzunehmen, dass durch Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung aus obigen Formulierungen:

$$C_6H_5 \cdot C \leqslant \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot C_7H_7 \end{matrix}$$

und

$$C_6H_5 \cdot C \leqslant \begin{matrix} NH \cdot C_7H_7 \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

die nämliche hydrierte Substanz entsteht, aus der dann durch Zerfall ein Stickstoffrest austritt. Dass sowohl Anilin und auch Benzylanilin erhalten werden, berechtigt somit noch nicht dazu, in dem der Reaktion unterworfenen Amidin ein Gemisch von zwei isomeren Amidinen zu sehen.

Immerhin könnte es sein, dass bei der Lösung der doppelten Bindung durch Wasserstoff gerade das hier in Betracht kommende Stickstoffatom am leichtesten erschüttert und abgesprengt werden könne.

Die Spaltung erfolgte in unserem Falle derart, dass als sekundäre Base hauptsächlich Benzyltoluidin entsteht neben sehr geringen Mengen Benzylanilin, was damit in Verbindung gebracht werden könnte, dass $N \cdot C_6H_5$ als Imidrest fungiere. Die primäre Base setzte sich aus gleichen Teilen Anilin und p-Toluidin zusammen.

Ein Teil des p-Toluidins muss also durch völligen Zerfall des Moleküls in den Benzenylrest und die beiden Aminreste entstanden sein.

Methylierung des α- und β-Körpers.

Um in dem schon vorher erwähnten Sinne zu entscheiden, ob ein Gemenge von Amidinen mit verschieden gelagerter Doppelbindung entsteht oder das entstandene Amidin einheitlich sei und ferner um dessen Konstitution zu entscheiden, wurde mit Jodmethyl eine Spaltung vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde zuerst je eine Probe vom α- und β-Körper mit der molekularen Menge Jodmethyl versetzt und nachdem zur Lösung noch etwas Methylalkohol hinzugegeben worden war, eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das Produkt wurde mit Kalilauge versetzt, um aus dem etwa gebildeten jodwasserstoffsaurem Salz das methylierte Amidin abzuscheiden. Alsdann wurde mit Äther ausgeschüttelt, nachdem letzterer verdunstet, wurde ein fester Rückstand vom Schmelzpunkt 131° erhalten, der aus Alkohol umkrystallisiert, sich als unverändertes Amidin vom Schmelzpunkt 133° erwies.

Da auf diesem Wege eine Methylierung nicht zu erzielen war, wurde nach anderweitigen Erfahrungen eine solche auf kaltem Wege versucht und zu diesem Zwecke je eine Probe des α- und β-Körpers mit der molekularen Menge Jodmethyl, nachdem zur Lösung Methylalkohol zugegeben war, versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Auch nach längerer Zeit wurde in beiden Fällen der unveränderte Körper zurückerhalten.

Nunmehr wurde je eine Probe des α- und β-Körpers mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° drei Stunden lang erhitzt. Das hierbei erhaltene ölige Produkt wurde mit Kalilauge im Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Äthers ver-

blieb wiederum ein öliger Rückstand, der auf keine Weise fest und krystallinisch zu erhalten war.

Auch ein Versuch, den öligen Rückstand zu lösen und durch gasförmige Salzsäure in ein festes Chlorhydrat zu verwandeln, war erfolglos.

Zur weiteren Untersuchung wurden nun die erhaltenen öligen Produkte je mit konzentrierter Salzsäure vier Stunden lang im geschlossenem Rohre auf 140° erhitzt. Die saure Lösung wurde mit Äther extrahiert; alsdann übersättigte man mit Kalilauge und liess schliesslich Benzolsulfochlorid einwirken. In beiden Fällen wurde im ätherischen Auszug der sauren Lösung Benzoesäure (Schmelzpunkt 121°) erhalten. Eine sekundäre, feste Base war jedoch nicht zu isolieren; es resultierte ein öliger Rückstand, der auf keine Weise in feste Form zu bringen war. Als primäre Basen wurden beiderseits Anilin und p-Toluidin erhalten.

Als Produkt der Methylierung beziehungsweise der Zersetzungsprodukte der methylierten Körper:

$$\alpha.\ C_6H_5 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \\ N \cdot C_7H_7 \end{matrix}$$

$$\beta.\ C_6H_5 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ N \cdot CH_5C_7H_7 \end{matrix}$$

wären denkbar vom

α-Körper:

1. Methylanilinsulfon
2. Methylbenzanilid,

vom β-Körper;

1. Methyl-p-Toluidinsulfon
2. Methylbenzyl-p-Toluidin.

Zum Vergleich wurden nun diese Körper auf synthetischem Wege dargestellt.

Synthetische Darstellungen.

I. Methylbenzanilid.

Nach Hepp B. B. 10. 329 wurden molekulare Mengen Methylanilin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von überschüssiger Kali-

lauge auf einander einwirken gelassen. Das entstandene Produkt mit Äther ausgezogen. Der zuerst ölige Rückstand wurde nach langem Stehen im Exsikator fest. Schmelzpunkt 59°.

II. Methylbenz-p-Toluid.

Die Darstellung geschah analog der von Methylbenzanilid aus Methyl-p-Toluidin und Benzoylchlorid. Schmelzpunkt 110°.

III. Methylanilinsulfon.

Durch Sulfonierung von Methylanilin in bekannter Weise. Schmelzpunkt 78°.

IV. Methyl-p-Toluidinsulfon.

Methyl-p-Toluidin wurde analog der Darstellung von Monomethylanilin B. B. 10. 327 Hepp bereitet.

Molekulare Mengen p-Toluidin und Eisessig kochte man acht Stunden lang am Rückflusskühler. Das entstandene Acet-p-Toluidin wurde in Wasser geschüttet und nach Umkrystallisation aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 147° gebracht.

In einem mit Kühler versehenen Kolben gab man alsdann auf ein Teil metallisches Natrium vier Teile trockenes Acet-p-Toluidin und fünfundzwanzig Teile Xylol, welches über Natrium getrocknet war. Drei Stunden lang wurde erhitzt, worauf das Natriumsalz der Acetverbindung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde etwas mehr als die von Natrium erforderliche Menge Jodmethyl hinzugegeben. Alsdann wurde das Xylol und das überschüssige Jodmethyl durch heissen Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde hierauf einen Tag lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Alsdann wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Hierauf wurde wiederum alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen Monomethyl-p-Toluidin übergetrieben. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, letzterer verjagt und resultierte ein gelbliches Öl, dessen Siedepunkt bei 208° lag.

Dieses Monomethyl-p-Toluidin wurde nun in bekannter Weise sulfoniert und gab eine feste Sulfonverbindung vom Schmelzp. 65°.

Da das sekundäre Produkt keine feste Sulfone lieferte, dagegen aus den auf synthetischem Wege dargestellten Körpern feste Sulfone erhalten wurden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in der nicht fest zu erhaltenen sekundären Base ein Gemisch der möglichen Produkte vorliegt.

Versuch der Benzylierung des α- und β-Körpers.

Je eine Probe des α- und β-Körpers wurde mit Benzylchlorid in der Kälte zur Lösung gebracht und alsdann drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Mit Hülfe von Äther wurde nun das überschüssige Benzylchlorid entfernt. Das entstandene Chlorhydrat nahm keine feste Form an. Dasselbe wurde mit Kalilauge versetzt und die freie Base mit Äther ausgezogen.

Der entstandene Körper war auf keine Weise in feste Form zu bringen.

Versuche der Nitrobenzylierung des α- und β-Körpers.

I. Eine Probe vom α-Körper wurde mit der molekularen Menge p-Nitrobenzylchlorid auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Toluol sechs Stunden lang erhitzt. Das entstandene feste Chlorhydrat wurde mittelst Äthers vom überschüssigen Nitrobenzylchlorid befreit. In Alkohol gelöst, wurden nach Zusatz einer Spur Äthers farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 240° erhalten.

Mit Hülfe von Kalilauge wurde aus dem Chlorhydrate die freie Base hergestellt und dieselbe mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des letzteren wurde der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert und wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 135° erhalten.

Um zu konstatieren, ob wirklich die Nitrobenzylgruppe eingeführt worden war, wurde von dem bei 135° schmelzenden Körper eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode.

gr Substanz	gr Benzol	Temp.-Erniedr.	Gefund. Mol.-Gew.
0,1090	15	0,121	300
0,1965	15	0,217	301
0,0685	15	0,074	302

Das gefundene Molekulargewicht stimmte somit mit demjenigen des unveränderten α-Körpers überein. Würde sich Nitrobenzyl angelagert haben, so müsste das Molekulargewicht um hundert zugenommen haben.

Das erhaltene Chlorhydrat vom Schmelzpunkte 240° gemischt mit dem bei 243° schmelzenden Chlorhydrate des α-Körpers ergab einen Schmelzpunkt, der bei 242° lag. Ein Gemisch ferner der bei 135° schmelzenden Base mit dem bei 133° schmelzenden α-Körper zeigte den Schmelzpunkt 134°.

Es hatte somit keine Anlagerung der Nitrobenzylgruppe stattgefunden.

II. Je zwei Moleküle α- und β-Körper und ein Molekül Nitrobenzylchlorid wurden unter Zusatz von Toluol als Lösungsmittel sechs Stunden lang, teils im Wasserbade, teils im Ölbade auf 150° erhitzt.

In beiden Fällen resultierte dasselbe Produkt.

Von dem erhaltenen festen Körper wurde nun abfiltriert und alsdann das Filtrat eingedampft.

Mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, fiel auf Zusatz von Kalilauge ein Amidin vom Schmelzpunkt 130° aus, welches sich als unverändertes Amidin vom Schmelzpunkt 133° auswies. Nunmehr wurde der erhaltene feste Körper in Alkohol gelöst und mittelst Äther abgeschieden.

Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 240° erhalten. Ein Gemisch desselben mit dem Chlorhydrate des Amidins vom Schmelzpunkt 243° ergab einen Schmelzpunkt bei 242°.

Aus dem salzsauren Amidin stellte man nun zum weiteren Vergleiche mit Hülfe von Kalilauge die freie Base her. Mit Äther aufgenommen, verblieb zuerst ein öliger Rückstand, der auf Zusatz von Petroläther fest wurde.

Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, verblieb schliesslich ein krystallinischer Körper, der als unveränderter α-

beziehungsweise β-Körper vom Schmelzpunkt 133° bestimmt wurde.

Auch in diesem Falle war somit die Nitrobenzylgruppe nicht eingeführt worden.

Phenylimidobasen.

Durch folgende Versuche sollte festgestellt werden, ob Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin, die als Phenylimidobase von Beckmann, Ann. 273, bezeichnet wird, vermittelst Umsetzung der Imidchloride in verschiedenen Modifikationen erhalten werden kann.

I. Darstellung der Phenylimidobase aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin.

a. Benzanilidimidchlorid.

Phorphorpentachlorid liess man in molekularen Mengen auf Benzanilid einwirken und unterstützte die Reaktion durch Wasserbadwärme. Nachdem keine Salzsäuredämpfe sich mehr entwickelten, wurde vom nebenbei gebildeten Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum befreit. Als Rückstand bleibt das Imidchlorid neben Phosphorverbindungen. Das Imidchlorid wurde nun mit über Natrium getrockneten Petroläther vom Siedepunkt 50° aufgenommen und letzterer abdestilliert.

b. Amidin.

Nach dem Verfahren von E. Beckmann, Ann. 273, wurden zu einem Molekül Benzanilidimidchlorid zwei Moleküle Benzylamin hinzugegeben. Unter starker Erwärmung trat sofort die Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Kalilauge versetzt und der Überschuss von Benzylamin mit Wasserdämpfen entfernt. Dem Rückstand wurde durch Äther ein Körper entzogen, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 100° schmilzt.

Aus:

$$C_6H_5-C(Cl)=N\cdot C_6H_5 + C_6H_5-CH_2NH_2$$

kann nun entstehen:

I. $C_6H_5-C(N<^{CH_2\cdot C_6H_5}_{H})(N-C_6H_5)$

Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin

oder

II. $C_6H_5-C(N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)(N<^{C_6H_5}_{H})$

Phenyl-Benzyl-Benzenylamidin.

Diesen bei 100° schmelzenden Körper wollen wir bei den weiteren Versuchen als *α*-Phenylimidobase bezeichnen.

II. Darstellung der Phenylimidobase aus Benzbenzylamidimidchlorid und Anilin.

a. Benzbenzylamid.

Um die der *α*-Phenylimidobase entsprechende Isomere darzustellen, wurde Benzoylchlorid und Benzylamin in molekularen Mengen mit überschüssiger Kalilauge geschüttelt.

Das entstandene feste Produkt zeigte nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 105°.

$$C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + NH_2\cdot CH_2 - C_6H_5$$

giebt

$$C_6H_5\cdot C(=O)-NH\cdot CH_2 - C_6H_5$$

Benzbenzylamid.

b. Benzbenzylamidimidchlorid.

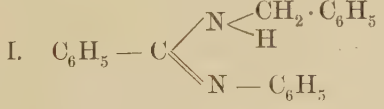
Das auf diese Weise erhaltene Benzbenzylamid wurde, wie schon früher dargelegt, mittelst Phosphorpentachlorid in

das Imidchlorid verwandelt. Mit über Natrium getrockneten Petroläther aufgenommen und letzterer verjagt.

c. Amidin.

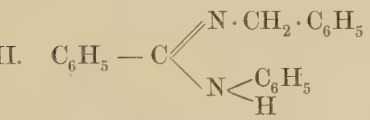
Auf Benzbenzylamidimidchlorid wurden molekulare Mengen Anilin in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Reaktion erfolgte unter Wärmeentwicklung. Etwa nicht verändertes Anilin wurde in alkalischer Lösung durch Wasserdampf entfernt. Der gebildete feste Körper wurde nun mit Äther aufgenommen und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 100°, welch' letzterer sich beim Vermischen mit α-Phenylimidobase nicht änderte. In allen physikalischen und chemischen Eigenschaften stimmt derselbe mit der α-Phenylimidobase aufs genaueste überein.

Man kann ihn also, wie diesen, in folgender Weise formulieren:

I. 

Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin

oder

II. 

Phenyl-Benzyl-Benzenylamidin.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wollen wir diesen Körper als β-Phenylimidobase bezeichnen.

Aufarbeitung der Mutterlauge der Phenylimidobase.

Da bei der Darstellung der Phenylimidobasen immer eine ölige Mutterlauge zurückblieb, so erschien es möglich, dass ausser dem bei 100° schmelzenden Amidin noch ein sekundäres Produkt entstanden wäre. Es wurde daher wie folgt verfahren:

I. Mutterlauge wurde in Äther gelöst und mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt.

Es resultierte ein öliges und nicht fest zu erhaltenes Produkt.

II. Mutterlauge in ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt, führte gleichfalls zu keiner festen Abscheidung.

III. Mutterlauge wurde in alkoholischer Lösung mit Oxalsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde zum Teil mit überschüssiger Kalilauge versetzt und alsdann mit Äther ausgezogen. Man erhielt Krystalle vom Schmelzpunkt 98°, die sich als kohlensaures Benzylamin erwiesen.

Ein Teil des durch Fällung mit Oxalsäure erhaltenen Niederschlags wurde in bekannter Weise sulfoniert. Als sekundäre Base wurde ein Sulfon vom Schmelzpunkt 148° erhalten. Dasselbe war identisch mit dem bei 148° schmelzenden Sulfon der Phenylimidobase. Als primäre Base erhielt man Benzylaminsulfon vom Schmelzpunkt 78°.

Die übrige durch Oxalsäure nicht gefällte Lösung wurde nun, nachdem die überschüssige Oxalsäure durch Natriumkarbonat entfernt worden war, mit Äther ausgezogen. Nach Verdunsten des letzteren erhielt man Krystalle vom Schmelzpunkt 155°, welche als Benzanilid nachgewiesen wurden.

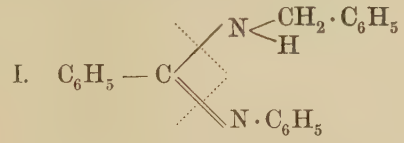
Es entsteht also bei der Darstellung der Phenylimidobasen, ausser dem bei 100° schmelzenden Körper, kein weiteres Amidin.

Spaltung der α- und β-Phenylimidobase durch Reduktion.

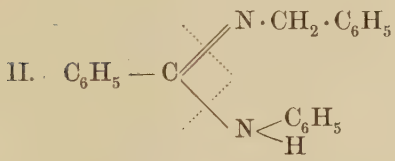
Um die Konstitution und die Eigenschaften der α- und β-Phenylimidobasen weiter festzustellen, wurden dieselben der Reduktion unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden die α- und β-Phenylimidobase je mit Natriumamalgan in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang gekocht. Das entstandene Reaktions-

produkt wurde, nach voraufgegangener Filtration und nachdem es vorher mit Salzsäure angesäuert wurde, zur Trockne gebracht. Der nun verbleibende Rückstand wurde in der schon früher angegebenen Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt. Hierbei wurde sowohl aus der α- wie auch aus der β-Phenylimidobase als primäre Base Anilinsulfon vom Schmelzpunkt 109° neben einer Spur Benzylaminsulfon vom Schmelzpunkt 87° (Synth. dargest. Benzylaminsulfon, Schmelzpunkt 87°) erhalten; als sekundäre Base resultierten krystallinische Drusen vom Schmelzpunkt 119°, die sich als Benzylanilinsulfon erwiesen.

Dieses Verhalten würde sich mit beiden Strukturformeln in Übereinstimmung bringen lassen.



Benzyl-Phenyl-Benzenylamidin.



Phenyl-Benzyl-Benzenylamidin.

Da als primäre Basis aber vorwiegend Anilin sich bildet, erscheint es nach dem obigen bis zu einem gewissen Grade berechtigt zu vermuthen, dass die Gruppe $N \cdot C_6H_5$ als Iminrest fungiert.

Methylierung der a- und β-Phenylimidobase.

Um weiteren Aufschluss über die Struktur der beiden isomeren Basen zu erhalten wurden dieselben methyliert. Die Methylierung vollzog sich sowohl in der Kälte als auch in der Wärme. Sowohl die α- als auch die β-Phenylimidobase in wenig Methylalkohol gelöst mit der molekularen Menge

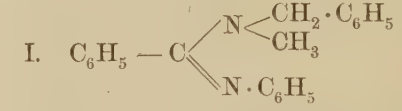
Jodmethyl versetzt und zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, ergaben ein jodwasserstoffsaures Amidin in Gestalt von prachtvollen grossen Krystallen monoklinen Systems.

Auch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler oder Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang, hatte denselben Erfolg.

Die Methylierung sowohl der α- wie auch der β-Phenylimidobase gab dieselbe jodwasserstoffsaure Verbindung vom Schmelzpunkt 227°.

Bei Abspaltung des Jodwasserstoffs mit Kalilauge entstand nur ein methyliertes Amidin vom Schmelzpunkt 90,5°.

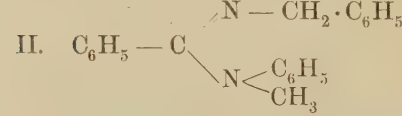
Während H. von Pechmann, B. B. 28. 869, bei der Äthylierung des Benzenylphenyltolylamidins die beiden möglichen Alkylderivate in gleichen Mengen findet, dem also in unserem Falle sowohl die Formel:



I.

Benzylmethyl-Phenyl-Benzenylamidin

oder



II.

Phenylmethyl-Benzyl-Benzenylamidin

zukommen kann.

Ist die schon ausgesprochene Vermuthung richtig, dass wegen der leichteren Absprengung des Restes $N \cdot C_6H_5$ an diesem die Doppelbindung anzunehmen ist und lagert sich Jodalkyl unter Abspaltung der Doppelbindung an, so würde der Methylbase die zweite Formel (II) entsprechen.

Spaltung der methylierten Phenylimidobasen mit Salzsäure.

Sowohl das aus der α- wie auch aus der β-Phenylimidobase erhaltene methylierte Amidin vom Schmelzpunkt 90,5°

wurde je für sich mit konzentrierter Salzsäure durch vierstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 140° gespalten.

Aus der sauren Lösung wurde durch Ausziehen mit Äther in beiden Fällen Benzoesäure isoliert.

Die zurübleibende Lösung wurde nun mit Benzolsulfochlorid in alkalischem Überschuss behandelt und wurde in beiden Fällen als primäre Base Benzylaminsulfon vom Schmelzpunkt 87°, als sekundäre Base Monomethylanilinsulfon vom Schmelzpunkt 78° charakterisiert.

Aus diesem Verhalten bestätigt sich, dass für den methylierten Körper die zweite Formel (II):

$$\text{(II).}\quad C_6H_5 - C\begin{cases} N - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

Phenylmethyl-Benzyl-Benzenylamidin

als die richtige anzunehmen ist.

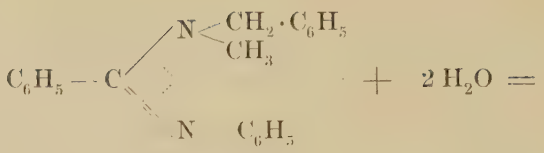
Die Spaltung dürfte demnach in dem Sinne verlaufen:

$$C_6H_5 - C\begin{cases} N - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases} + 2\,H_2O =$$

Methyl-Phenylimodobase

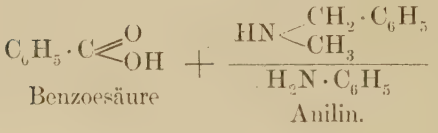
$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}} + \underset{\text{Methylanilin}}{\overset{\text{Benzylamin}}{\frac{H_2N - CH_2 \cdot C_6H_5}{HN < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}}}}$$

Wäre die erste Formel (I) die richtige, so würde, wie von E. Beckmann und E. Fellrath, Ann. 273, bewiesen, Methylbenzylamin und Anilin entstanden sein:



Methyl-Phenylimidobase

Methylbenzylamin



Benzoesäure Anilin.

Synthetische Darstellung der bei 63° schmelzenden isomeren Methylblase, welche Methyl am Benzyl-Stickstoff enthält.

a. Methylbenzylamin.

Zur Darstellung von Benzylmethylamin wurde nach Zaunschirm, Ann. 245. 281, Benzaldehyd mit Methlyamin zu Benzylidenmethylamin kondensiert und dieses mit Natriumamalgam reduziert. Mit Wasser wurde alsdann aufgenommen und die mit Salzsäure versetzte Lösung eingedampft. Alsdann nahm man mit einem grossen Überschuss von Natriumhydroxyd auf und entzog das Methylbenzylamin durch Äther. Fraktioniert zeigte es den Siedepunkt 184°.

b. Amidin.

Nach E. Beckmann, Ann. 273, liess man molekulare Mengen von frisch bereitetem Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin auf einander einwirken; zur Vollendung der Reaktion wurde einige Zeit auf 100° erwärmt. Das entstandene Chlorhydrat wurde mittelst Kalilauge in die Base übergeführt und letztere mit Äther aufgenommen. Zuerst wurde eine zähflüssige, ölige Masse erhalten, die erst auf Zusatz von Petroläther zu einer ätherischen Lösung fest wurde.

Ein Umkrystallisieren gelang nur aus einer Lösung in Petroläther. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 63°,

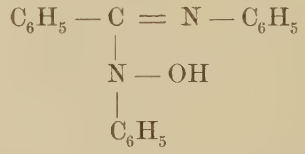
im Gegensatze zu den Krystallen der methylierten Phenylimidobase, welche einen Schmelpunkt von 90,5° besitzen.

Versuch der Benzylierung der α- und β-Phenylimidobasen.

Je eine Probe der α- und β-Phenylimidobase wurde mit Benzylchlorid drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Von dem festen Rückstand wurde das überschüssige Benzylchlorid mit Hülfe von Äther befreit. Bei Behandlung des Chlorhydrates mit Kalilauge resultierte ein braungefärbtes Öl, welches auf keine Weise in feste Form zu bringen war.

Darstellung von Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim.

Es wurde nun versucht aus Benzanilidimidchlorid und Phenylhydroxylamin ein Amidoxim herzustellen. Dabei könnte als Reaktionsprodukt ein Körper von folgender Zusammensetzung sich bilden.



Diphenylbenzenyl-iso-Amidoxim.

Molekulare Mengen von frisch bereitetem Benzanilidimidchlorid und ebensolchem Phenylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 82° liess man auf einander einwirken. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entstand ein schmieriges dunkelgrün gefärbtes Hydrochlorat, welches nicht fest wurde. Nachdem mit Hülfe von Kalilauge die freie Base gewonnen und mit Äther extrahiert worden war, resultierte eine ölige, dunkelgrün gefärbte Masse, die keine feste Gestalt annehmen wollte.

Um den gebildeten Körper zu reinigen und in eine feste Form zu bringen, wurden folgende Versuche angestellt.

I. Die ätherische Lösung des öligen Produktes mit gasförmiger Salzsäure gefällt, ergab ein öliges, gefärbtes Hydro-

chlorid. Das hieraus gewonnene iso-Amidoxim war gleichfalls nicht fest zu erhalten.

II. Negativen Erfolg hatte gleichzeitig der Versuch, ein festes Produkt mit Hülfe von Pikrinsäure zu erhalten,

III. Das entstandene gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und vom Rückstand, der sich als unverändertes Benzanilid vom Schmelzpunkt 155° auswies, getrennt.

Durch mehrstündiges Kochen mit Tierkohle wurde das Filtrat ziemlich entfärbt, hierauf mit Kalilauge versetzt und mit Äther aufgenommen. Auch in diesem Falle war es vergeblich, einen festen Körper zu erhalten.

Nachdem aus diesen Versuchen kein festes Reaktionsprodukt erhalten wurde, stellte man zu einem weiteren Versuche zunächst möglichst reines Benzanilidimidchlorid dar.

a. Reines Benzanilidimidchlorid.

Molekulare Mengen Benzanilid und Phosphorpentachlorid liess man im Wasserbade auf einander einwirken und destillierte das als Nebenprodukt entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum ab. Alsdann wurde mit über Natrium getrocknetem Petroläther vom Siedepunkt 50° aufgenommen und in die petrolätherische Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Die Phosphorverbindungen fielen nun als weisser Niederschlag aus, den man absetzen liess und später auf der Filterplatte absaugte. Aus dem zurückbleibenden Filtrate wurde jetzt der Petroläther durch Destillation entfernt und bestand der Rückstand aus reinem Benzanilidimidchlorid vom Schmelzpunkt 35°.

b. Amidin.

Zu dem auf diese Weise dargestellten Benzanilidimidchlorid wurden nun im molekularen Mengenverhältnis frisch bereitetes und trockenes Phenylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 82°, jedes für sich in wasserfreiem Benzol gelöst, in

kleinen Portionen allmählich hinzugegeben. Der hierzu verwandte Kolben wurde zur Kühlung in Wasser gestellt. Bei den auf diese Weise ausgeführten Reaktionen scheint die geeignetste und für die Ausbeute günstigste Temperatur zwischen 33° und 35° zu liegen.

In diesen Fällen resultierte ein hellgelbes Chlorhydrat, welches fest ausfiel und den Schmelzpunkt 185° hatte. Das Chlorhydrat war löslich in Wasser und unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung des Chlorhydrates wurde nun mit Äther ausgeschüttelt und ergab unzersetztes Benzanilid im ätherischen Rückstand.

Aus der wässerigen Lösung wurde nun das freie Diphenylbenzyl-iso-Amidoxim durch Natriumkarbonatlösung gefällt. Es waren gelbe Krystalle, in Äther beinahe unlöslich; dagegen löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Aus Aceton umkrystallisiert, wurden gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 175° erhalten.

Die Molekulargewichts- und Stickstoffbestimmung ergaben folgendes:

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.
Gefriermethode.

gr Substanz	gr Phenol	Temp.-Erniedr.	Gef. Mol.-Gew.
0,1080	20	0,130	290
0,1528	20	0,182	294
0,1080	20	0,128	296

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O = 289$.

Bei der Analyse des Stickstoffs gaben 0,087 Substanz 7,5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,7%	N = 9,85%.

Versuche zur Wasserabspaltung und Ringschliessung.

Aus dem vermutlichen Hydroxyl am Stickstoff führenden Reaktionsprodukt hätten neue interessante Verbindungen erhalten werden können, wenn es gelungen wäre, das Hydroxyl mit Wasserstoff des am anderen Stickstoff haftenden Phenyls als Wasser abzuspalten.

I. Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure.

Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim wurde in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, alsdann wurde diese Lösung unter stetem Umrühren und möglichster Vermeidung von Erwärmung auf kleine Eisstückchen eingetragen. Die auf diese Weise erhaltene schwefelsäurehaltige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und hinterliess nach dem Verdunsten des letzteren einen geringen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 135° zeigte. Derselbe erwies sich später identisch mit dem durch Fällung mit Kalilauge erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 135°.

Die schwefelsäurehaltige Lösung wurde nun mit Kalilauge im Überschuss versetzt. Es entstand eine Fällung, die mit Äther aufgenommen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 135° zeigte.

II. Versuch mittelst Naphtalin.

Iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° wurde mit der dreifachen Menge Naphtalin vier Stunden lang auf 150° im Ölbade erhitzt. Durch heissen Wasserdampf wurde alsdann das Naphtalin entfernt.

Wurde nur zwei Stunden lang erhitzt, so erhielt man den ursprünglichen Körper unverändert zurück. Nach vierstündigem Erhitzen wurde ein fester Körper erhalten, der nach vorherigem Entfärben mittelst Tierkohle und nachheriger Umkrystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 135° zeigte.

Es waren farblose Krystalle, die mit dem durch Schwefelsäure gewonnenen Körper vom Schmelzpunkt 135° identisch waren.

Bei der Analyse des Stickstoffs gaben 0,152 Substanz 13,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 741 mm Druck.

Gefunden: 9,9% N.

Berechnet auf $C_{19}H_{16}N_2O$ = 9,7% N.

Hätte sich Wasser abgespalten, so würde der Stickstoffgehalt auf 10,33% gestiegen sein.

Der Körper hatte sich also nur umgelagert und Wasser sich nicht abgespalten.

III. Versuch mit Chlorzink.

Gleiche Mengen Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim wurden mit Chlorzink verrieben und alsdann drei Stunden lang im Ölbade auf 150° erhitzt. Das entstandene Produkt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren verblieb ein zuerst öliger Körper, der auf Zusatz von Petroläther fest wurde und den Schmelzpunkt 130° zeigte. Aus Alkohol umkrystallisiert, ging der Schmelzpunkt auf 135° hinauf. Nun wurde die wässerige Lösung mit soviel Kaliumhydroxyd versetzt, bis das Zinkhydroxyd in Lösung ging. Alsdann wurde wiederum mit Äther ausgeschüttelt und ein zuerst öliges, nachher auf Zusatz von Petroläther, zur ätherischen Lösung, festes Produkt erhalten, welches aus Alkohol umkrystallisiert, bei 135° schmolz.

Beide mit Hülfe von Chlorzink gewonnene Körper vom Schmelzpunkt 135° waren identisch.

Eine Stickstoff- und Kohlenwasserstoffbestimmung ergaben folgendes:

0,154 Substanz gaben 12,9 cmm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 15° C. und 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,7%	N = 9,55%.

Das Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim hatte sich also nur umgelagert, wie bei den beiden vorhergehenden Untersuchungen und Wasser war nicht abgespalten worden.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab aus 0,1215 gr Substanz 0,0648 gr Wasser und 0,3508 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,9%	C = 78,76%
H = 5,8%	H = 5,9 %
N = 9,7%	N = 9,55%

IV.

Es zeigte sich ferner bei der Aufbewahrung des Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° im Exsikator über konzentrierter Schwefelsäure, dass eine Umlagerung von selbst von statten ging. Im Verlauf von acht Tagen war der Schmelzpunkt von 175° auf 135° heruntergegangen. Beim Zusammenschmelzen mit dem früher durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, Naphtalin und Chlorzink erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 135° wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Eine Stickstoffbestimmung dieses Körpers ergab aus 0,224 gr Substanz 19,4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 736 mm Druck.

Berechnet auf $C_{19}H_{16}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,7%	N = 9,82%.

Eine Umlagerung ohne Wasserabspaltung hatte also stattgefunden.

Eine geringere Reaktionsfähigkeit gegenüber Phosphorpentachlorid deutet darauf, dass in dem Umlagerungsprodukt

vom Schmelzpunkt 135° die Hydroxylgruppe nicht intakt geblieben ist.

Spaltung des Umlagerungsproduktes vom Schmelzpunkt 135° und spätere Sulfonierung.

Um näheren Aufschluss über die Struktur des bei 135° schmelzenden Körpers zu erhalten, wurde derselbe im geschlossenen Rohre nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Nachdem aus der erhaltenen sauren Lösung Benzoesäure mittelst Äther entfernt worden war, wurde der Rest in bekannter Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt.

Es wurde auf diese Weise nur eine primäre Sulfonverbindung vom Schmelzpunkt 109° erhalten, welche sich als identisch mit Phenylsulfonanilin erwies. Nach dem Spalten mit Salzsäure und spätere Sulfonierung war also kein Schluss zu ziehen auf die Konstitution des umgelagerten Körpers.

Spaltung des Umlagerungsproduktes vom Schmelzpunkt 135° ohne spätere Sulfonierung.

Im geschlossenen Rohre wurde das Umlagerungsprodukt vom Schmelzpunkt 135° mit konzentrierter Salzsäure vier Stunden lang im Schiessrohr auf 150° erhitzt. Die ausgeschiedene Benzoesäure wurde mit Äther entfernt, alsdann wurde Kalilauge im Überschuss zugesetzt und das durch Spaltung gebildete Anilin mit Wasserdämpfen entfernt. Der zurückbleibende Körper war fest und erwies sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als unveränderter, umgelagerter Körper vom Schmelzpunkt 135°. Aus der vom festen Körper abfiltrierten Lösung war durch Äther kein weiteres Produkt zu isolieren.

Die Spaltung verlief also auch in diesem Falle wie die voraufgegangen.

Versuch, eine Acetylverbindung des Umlagerungsproduktes vom Schmelzpunkte 153° darzustellen.

Umgelagertes Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim wurde mit Essigsäureanhydrid im Überschuss versetzt und drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde mit Wasser und überschüssiger Natriumkarbonatlösung versetzt. Das entstandene Produkt wurde mit Äther aufgenommen und resultierte schliesslich ein öliger Körper, der auf keine Weise fest zu erhalten war.

Versuch die Benzoylverbindung von Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° darzustellen.

I. Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° wurde mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Äther angeschüttelt. Auf dieses Gemisch liess man Benzoylchlorid unter öfterem Umschütteln einwirken. Es schied sich hierbei ein fester Körper aus, der auf einem Saugfilter gesammelt und mit Äther von etwa überschüssigem Benzoylchlorid befreit wurde.

Bei diesem Prozesse trat jedoch immer eine blaugrüne Farbenreaktion ein, die man durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle am Rückflusskühler entfernen konnte. Jedoch zeigten schliesslich die Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert, einen unbeständigen Schmelzpunkt.

II. Anstatt Kalilauge wurde nun Pyridin als Base verwandt und liess man gleiche Moleküle Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° und Benzoylchlorid in Reaktion treten. Nachdem die Lösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt worden war, versetzte man sie mit Wasser. Der hierauf entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Äther ausgewaschen. Er bestand aus einem amorphen Pulver, welches in Aceton, Alkohol, Ligroin und Benzol löslich war.

Aus siedendem Ligroin umkrystallisiert, erhielt man weisse Prismen vom Schmelzpunkt 153°.

Um zu konstatieren, ob wirklich die Benzoylgruppe eingeführt war, wurde eine Molekulargewichts- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Siedemethode.

gr Substanz	gr Benzol	Temp.-Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
0,096	15	0,044	390
0,119	15	0,055	397
0,177	15	0,079	398

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_2 = 393$.

Bei der Analyse des Stickstoffs gaben 0,101 gr Substanz 6,4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_2$.

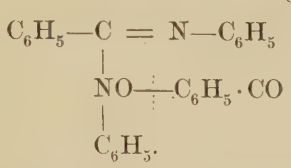
Berechnet: $N = 7{,}12\%$ Gefunden: $N = 7{,}2\%$.

Der Benzoylrest war somit eingeführt worden.

Spaltung der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 153° mit alkoholischem Kali.

Ein Teil der bei 153° schmelzenden Benzoylverbindung wurde mit alkoholischem Kali vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erhalten der Lösung schieden sich Krystalle von benzoesaurem Kalium ab. Zur Identifizierung wurden dieselben in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ausziehen mit Äther Benzoesäure gewonnen. Das von benzoesaurem Kalium befreite Filtrat wurde nun mit Wasser versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der getrocknet in Äther löslich war und auf Zusatz von Petroläther als amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 175° ausfiel. Dieser Körper war identisch mit dem Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175°, welch' letzteres aus Ligroin umkrystallisiert, im Gegensatze zu dem jetzt erhaltenen amorphen Körper in Äther beinahe unlöslich ist.

Das Filtrat, welches nach Absaugen des Körpers vom Schmelzpunkt 175°, zurückblieb, ergab nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure, in ätherischer Lösung Benzoesäure.



Die Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 153° wird somit durch alkoholisches Kali in Benzoesäure und Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim gespalten.

Spaltung der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 153° mit Äthylalkohol.

Dieser Versuch wurde auf gleiche Weise, wie bei der Spaltung mit alkoholischem Kali, durch Kochen am Rückflusskühler ausgeführt. Das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, ergab wiederum das ursprüngliche Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° neben Benzoesäureäthylester.

Die Spaltung war somit in derselben Weise, wie die vorher beschriebene, verlaufen.

Darstellung einer Methylverbindung von Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175°.

I. Molekulare Mengen Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° und Jodmethyl, versetzte man mit soviel Methylalkohol als zur Lösung erforderlich ist und erhitzte mehrere Stunden lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten der Lösung und auch nach Verdunsten der letzteren schied sich kein festes jodwasserstoffsaures Produkt aus. Es war eine zähflüssige Masse. Dieselbe wurde nun, um die freie Base zu erhalten, mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Nach dem Ausschütteln mit Äther resultierte ein öliger Körper, der keine Festigkeit annehmen wollte.

II. Es wurden nun in molekularen Mengen Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175°, Jodmethyl und Natriummethylat zusammen gegeben, alsdann noch soviel Methylalkohol hinzugegeben als zur Lösung erforderlich war und gut verschlossen zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde Wasser zugefügt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren wurde eine krystallisierte Verbindung erhalten, die aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert, grosse, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 70° ergab.

Um zu sehen, ob eine Methylgruppe eingetreten, wurde eine Stickstoffbestimmung von dem bei 70° schmelzenden Körper ausgeführt:

Es gaben 0,128 gr Substanz 10,45 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 9{,}24\%$	$N = 9{,}3\%$.

Die Methylgruppe war somit eingetreten.

Spaltung der Methylverbindung vom Schmelzpunkt 70° mit alkoholischem Kali.

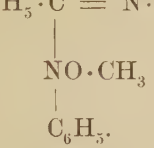
Ein probeweise gemachter Versuch, am Rückflusskühler durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali ausgeführt, hatte ein negatives Resultat, indem die unzersetzte Methylverbindung zurückgewonnen wurde.

Dagegen ging die Spaltung im Autoklaven glatt vor sich. Das methylierte Amidoxim vom Schmelzpunkt 70° wurde mit alkoholischem Kali in eine eiserne Bombe gegeben. Zum Erhitzen diente ein mit einem Mantel versehener Apparat, der als Siedeflüssigkeit Terpentinöl enthielt. Der Siedepunkt des Terpentinöls liegt bei 160°. Nach vierstündigem Erhitzen wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen. Die

etwa entstandenen Amine wurden nun mit Wasserdampf übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Diese salzsaure Lösung gab eingedampft Krystalle vom Schmelzpunkt 192°, die sich als salzsaures Anilin erwiesen.

Durch Benzolsulfochlorid in die Sulfonverbindung übergeführt, lieferten sie Anilinsulfon vom Schmelzpunkt 109°.

Die von Anilin befreite alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und resultierte ein öliges, schmieriges Produkt, welches nicht fest zu erhalten war und den Hydroxylaminrest enthält, der bei der Spaltung weiter zersetzt wird. Die noch restierende alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und ergab Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121°.



Das methylierte Amidoxim vom Schmelzpunkt 70° wird somit durch alkoholisches Kali im Autoklaven in Anilin, Benzoesäure und den Hydroxylaminrest gespalten.

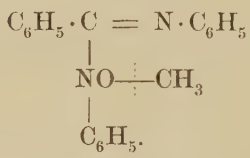
Spaltung der Methylverbindung vom Schmelzpunkt 70° mit Jodwasserstoff.

Ein Teil der Methylverbindung vom Schmelzpunkt 70° wurde mit einem Überschuss von Jodwasserstoff im geschlossenen Rohre drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war starker Druck vorhanden. Die saure Lösung wurde alsdann eingedampft und nach vorherigem überschüssigem Zusatz von Natronlauge mit heissen Wasserdämpfen behandelt, um etwa vorhandene Amine in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufzunehmen. Diese salzsäurehaltige Lösung wurde verdampft. Es blieb kein Rückstand und hatten sich Amine als Spaltungsprodukte nicht gebildet.

In der mit Natronlauge versetzten Lösung schied sich ein fester Körper aus, der gesammelt und aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 175° zeigte und sich als identisch mit dem Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° auswies.

Das alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen, ergab nach dem Verdunsten des letzteren keinen Rückstand.

Benzoesäure war in diesem Falle nicht abgespalten worden.



Beim Behandeln der Methylverbindung mit Jodwasserstoff wird somit Jodmethyl frei gemacht und das Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim vom Schmelzpunkt 175° zurückgebildet.

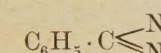
Zusammenfassung.

Die Untersuchung hat im Wesentlichen folgendes ergeben:

I.

a) Lässt man Benztoluidimidchlorid auf Anilin oder Benzanilidimidchlorid auf p-Toluidin einwirken, so wird ein und dasselbe Amidin vom Schmelzpunkt 133° erhalten.

b) Die Reaktion macht am wahrscheinlichsten, dass demselben die Konstitution



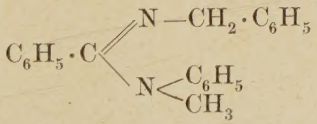
zukommt. Insbesondere deutet darauf die leichte Abspaltung der Gruppe $N \cdot C_6H_5$ durch Wasserstoff im status nascens.

II.

a) Benzanilidimidchlorid und Benzylamin einerseits und Benzbenzylamidimidchlorid und Anilin andererseits geben ebenfalls das nämliche Amidin vom Schmelzpunkt 100°.

b) Auch hier ist wahrscheinlich, dass die Gruppe $N \cdot C_6H_5$ in Doppelbindung mit Kohlenstoff steht.

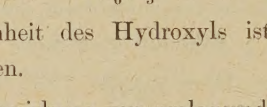
Dies wird auch bestätigt durch Behandlung mit Jodmethyl. Das Methyl lagert sich an das phenylführende Stickstoffatom.



c) Die Einheitlichkeit des Amidins ergiebt sich daraus, dass bei der Methylierung nur ein einziger Körper entsteht. Auch sind die Spaltungen mit dieser Annahme in Einklang.

III.

a) Bei der Behandlung von Benzanilidimidchlorid mit Phenylhydroxylamin entsteht ein Diphenyl-Benzenyl-iso-Amidoxim von der Formel:



Die Anwesenheit des Hydroxyls ist durch Alkylierung sicher nachgewiesen.

b) Durch Einwirkung von umlagernden Agentien geht das Phenylhydroxylaminderivat in ein isomeres über, in welchem dem Anscheine nach die Hydroxylgruppe nicht mehr intakt ist.

Vorstehende Untersuchungen wurden im pharmazeutischen Laboratorium der Universität Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche derselbe meinen Arbeiten stets angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 8. Dezember 1866 in Köln a/Rh. als Sohn des Kaufmanns Hubert Peschges und seiner Fhefrau Elise, geb. Gartzen, geboren, besuchte ich, Werner Peschges, katholischer Konfession, in meiner Vaterstadt vom sechsten Jahre ab zuerst die Volksschule, sodann von Ostern 1877 ab das dortige Realgymnasium und verliess diese Anstalt, nachdem ich 6 Monate in der Klasse Unterprima gewesen. Dem Apothekerberufe mich widmend, absolvierte ich in Gerolstein vom 1. Januar 1886 ab eine dreijährige Lehrzeit, nach bestandenem Gehülfenexamen konditionierte ich die gesetzlich vorgeschriebenen drei Jahre und bezog im Wintersemester 1891/92 die Universität Berlin, im Sommersemester 1892 die Universität Marburg und legte dort am 2. November 1893 das pharmazeutische Staatsexamen ab. Ich blieb dort noch ein Semester und war auf nahrungsmittelchemischem Gebiete praktisch thätig. Im Sommersemester 1894 bezog ich die Universität Erlangen und führte dort im Laboratorium von Prof. Dr. E. Beckmann vorstehende Arbeit aus, auf Grund deren ich am 24. April 1896 promovierte.